537.311.33

ПЕРВОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ЖИДКОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) применяется [1-10] к исследованию свойств чистых и примесных кристаллических полупроводников с 1954—1955 гг. Изучению жидких чистых и многокомпонентных полупроводников до сих пор не уделялось достаточного внимания. Недавно, в июне 1970 г., впервые наблюдался ЯМР в жидком полупроводнике [11].

Уорреном [11] был измерен найтовский сдвиг K и скорость спин-спиновой релаксации R ядер двух изотопов галлия Ga^{69} и Ga^{71} в жидком Ga_2Te_3 от точки плавления ($T_{пл} = 1065°$ K) до температуры 1500° K. Полученные в работе [11] результаты весьма интересны с точки зрения исследования характера энергетических зон и микроскопической подвижности фермиевских электронов проводимости (ФЭП) жидкого полупроводника. Поэтому информация, представляемая ЯМР, является довольно важной и ценной для создания общей картины представлений о явлениях переноса в жидких и аморфных полупроводниках.

Ядра Ga^{69} и Ga^{71} удобны для данного ЯМР-эксперимента тем, что они имеют разные по величине квадрупольные моменты: 0,18 *барн* для Ga^{69} и 0,11 *барн* — для Ga^{71}. В твердом состоянии найтовский сдвиг K зависит от термической обработки образца, что вызвано упорядочением вакансий. Известно [1,2,8], что основные особенности ЯМР в полупроводниках обусловлены взаимодействиями ядер с электронами проводимости, которые подчиняются статистике Ферми и обладают большими скоростями движения. Найтовский сдвиг K и времена спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации ядер обязаны магнитному сверхтонкому взаимодействию электронных и ядерных спинов и квадрупольным взаимодействиям ядер с электрическими зарядами. Структура энергетических зон электронов в типичных жидких металлах и полупроводниках различна. Ввиду этого сдвиг K в полупроводнике оказывается примерно в $g = N(E_F)/N(E_F)_{св.\ эл}$ раз ослабленным по сравнению со случаем свободных электронов, где $N(E_F)$ — действительная плотность числа состояний ФЭП в полупроводнике, а $N(E_F)_{св.\ эл}$ — плотность в модели свободных электронов. Согласно представлениям об электронной структуре жидких полупроводников, развиваемых Моттом [12], энергетическая щель кристаллического полупроводника должна быть заменена псевдощелью или минимумом в плотности числа состояний. Если $g < 1/3$, что соответствует достаточно глубокой псевдощели, в окрестности минимума появляется зона локализованных состояний электронов проводимости низкой подвижности [12-14]. При этом условии жидкий проводник проявляет полупроводниковые свойства. Начиная с $g \approx 1/3$ и при больших значениях g происходит плавный переход в металлическое состояние. Обсуждение свойств аморфных проводников проведено в работах [14-17].

Найтовский сдвиг K в проводнике вызывается в основном фермиевским контактным вкладом в магнитном сверхтонком взаимодействии ядерных спинов с ФЭП

$$\mathscr{H}_c = \frac{8\pi}{3}\gamma_n\gamma_e\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{s}}\delta(\mathbf{r}_{Is}),$$

где γ_n и $\hat{\mathbf{I}}$ — гиромагнитное отношение и оператор спина ядра, γ_e и $\hat{\mathbf{s}}$ — соответственно для ФЭП. Пренебрегая электрон-электронными взаимодействиями, обычно [8] записывают

$$K = \frac{4\pi}{3}\gamma_e^2\hbar^2\langle|\psi(0)|^2\rangle_F\, gN(E_F)_{св.\ эл}, \tag{1}$$

где введен параметр g, а $\langle|\psi(0)|^2\rangle_F$ — плотность облака s-электронов проводимости на ядре, усредненная по всем состояниям ФЭП. Последняя величина обычно находится из данных по сверхтонкой структуре атома. Для галлия известно [18] значение, равное $6{,}0\cdot10^{25}$ *см*$^{-1}$. Плотность $N(E_F)_{св.\ эл}$ вычисляется на основе модели свободных электронов для одноэлектронных атомов. Поэтому соотношение (1) можно использовать

для определения параметра g из эксперимента. Например, для температуры 1200° К найдено $g = 0{,}26 \pm 0{,}08$ (точность измерения g составила 30%). С повышением температуры параметр g растет, приближаясь к единице. Это означает, что примерно до 1200° К жидкий Ga_2Te_3 обладает полупроводниковыми свойствами. Выше этой температуры происходит переход в металлическое состояние.

Весьма интересными с точки зрения микроскопической подвижности электронов оказываются данные о скоростях ядерной магнитной релаксации. Скорость релаксации, обусловленная электронно-ядерными взаимодействиями $\hat{\mathscr{H}}_c$, по-порядку величины равна [8]

$$R_c = \hbar^{-2} \langle | \hat{\mathscr{H}}_c |^2 \rangle \tau_e,$$

где τ_e — соответствующее время корреляции быстро флуктуирующего локального поля ФЭП. Поэтому из измерения R можно извлечь микроскопическое время корреляции ФЭП τ_e. Интерпретация данных по скорости релаксации ядер галлия, выполненная в работе [11], несколько усложняется, на наш взгляд, наличием у исследованных ядер квадрупольных моментов. Некоторая неопределенность в установлении τ_e из эксперимента вызывается тем, что фермиевский контактный R_c и квадрупольный R_Q вклады в полную скорость релаксации $R = R_c + R_Q$ (остальными вкладами в данном случае можно пренебречь) имеют одинаковую температурную зависимость: $R_c \sim T$, $R_Q \sim T$ [8,19—21].

Точное выделение квадрупольного вклада R_Q в жидких проводниках [19-21] затрудняется еще тем, что в настоящее время [22-24] фактически неизвестен точный вид межионного потенциала даже в кристаллических металлах [25] на ближних расстояниях. Между тем именно движение заряженных ионов, экранированных электронной ферми-жидкостью проводника, на ближних расстояниях определяет квадрупольный вклад R_Q. Выделение R_c, проведенное в работе [11], основано на существующих приближенных моделях [21,22] квадрупольной релаксации ядер в жидких металлах. Поэтому зарегистрированные в работе [11] значения R_c следует рассматривать весьма приближенными и правильными лишь по порядку величины. Тем не менее даже проведенная в работе [11] качественная интерпретация контактного вклада R_c оказывается довольно интересной.

Дело в том, что состояние ФЭП в Ga_2Te_3 существенно меняется с температурой. Недалеко от точки плавления ФЭП локализованы и проводят значительную часть времени вблизи ионов. Движение ФЭП и проводимость жидкости носит прыжковый характер. Волновая функция электрона быстро затухает вдали от иона, на это затухание накладывается «квазипериодическое» влияние ионной жидкокристаллической решетки. С повышением температуры степень локализации ФЭП сильно убывает, электроны становятся делокализованными и превращаются в свободные ФЭП.

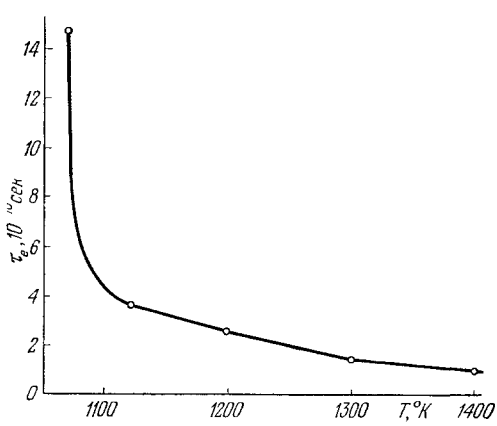

Рис. 1.

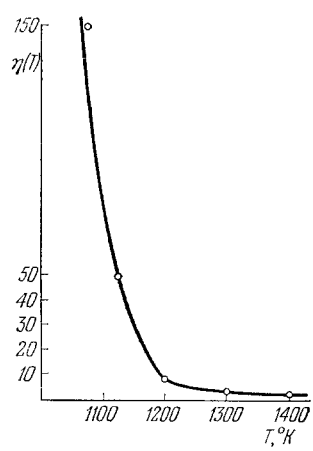

Рис. 2.

Благодаря полупроводниковому характеру жидкого Ga_2Te_3 при температурах ниже 1200° К и связанной с ним локализации ФЭП скорость релаксации R_c оказывается значительно усиленной по сравнению со случаем чисто металлической проводимости. Удобно ввести соответствующий коэффициент усиления

$$\eta = \frac{R_c}{R_{c,\,M}} \approx \frac{\tau_e}{\hbar N(E_F)}, \qquad (2)$$

где $R_{c,M}$ — фермиевский контактный вклад в скорость релаксации для случая металлической проводимости.

На рис. 1 и 2 приведены взятые из работы [11] микроскопические значения η и τ_e в форме графической зависимости от температуры для ядра Ga^{69}. Отметим характерные особенности зависимостей $\eta = \eta(T)$ и $\tau_e = \tau_e(T)$. Область температур $T_m \leqslant T \leqslant 1200°$ К, где T_m — точка плавления, отмечается значительным усилением ядерной релаксации ($10 < \eta < 150$) и заметной локализацией ФЭП ($2{,}7 \cdot 10^{-16}$ *сек* $< \tau_e < 14{,}7 \cdot 10^{-16}$ *сек*). Напомним, что именно в этой области $g < 1/3$ и жидкость является полупроводником. Выше 1200° К τ_e приближается к значению, характерному для свободных ФЭП в жидких металлах, а η становится равным единице. По-видимому, значения коэффициента усиления $\eta > 10$ соответствуют температурной области локализованных ФЭП.

Интересно сопоставить рис. 1 и 2 с температурным ходом электропроводности $\sigma(T)$ (рис. 3). В изученной области температур τ_e уменьшается в 13,4 раза, η — в 72 раза, а проводимость возрастает примерно в 60 раз.

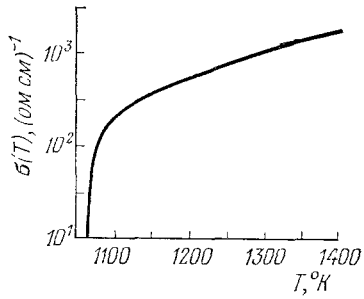

Рис. 3.

Таким образом, в работе [11] получены интересные данные. Измерение найтовского сдвига, ядерной магнитной релаксации и электропроводности подтверждает предположение о существовании локализованных электронных состояний с зависящей от температуры псевдощелью. Они позволяют также получить (на первое время, хотя бы качественные) представления о микроскопической подвижности ФЭП в жидком полупроводнике.

Укажем также, что́ еще можно было бы извлечь из ЯМР-исследований в жидких полупроводниках: детальный анализ скорости квадрупольной релаксации ядер и связанное с ним установление изменения псевдопотенциала ионов в жидких металлах и полупроводниках на ближних расстояниях (подобный анализ интересен, так как псевдопотенциал в жидких полупроводниках, по-видимому, должен зависеть от температуры), влияние посторонних примесей, усиливающих или ослабляющих металлический или полупроводниковый характер проводимости жидкости, влияние давления, анализ коэффициентов самодиффузии, измеряемых методом спинового эха, и т. д.

Можно выразить надежду в том, что дальнейшее развитие методов ЯМР в изучении свойств жидких полупроводников предоставит интересную микроскопическую информацию о физических свойствах, связанных с ФЭП, с тепловым движением, характером электронно-ядерных взаимодействий и др.

Р. М. Юльметьев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bloembergen, Phys. Rev. **94**, 1411 (1954).
2. N. Bloembergen, Physica **20**, 1130 (1954).
3. J. M. Mays, R. G. Shulman, D. W. Mc Call, Phys. Rev. **98**, 1182; **100**, 692 (1955).
4. R. G. Shulman, B. J. Wyluda, Phys. Rev. **103**, 1127 (1956).
5. R. G. Shulman, B. J. Wyluda, P. N. Anderson, Phys. Rev. **107**, 953 (1957).
6. R. G. Shulman, B. J. Wyluda, H. J. Hrostowski, Phys. Rev. **109**, 808 (1958).
7. A. Abragam, J. Combrisson, I. Solomon, Compt. Rend. **246**, 1035 (1958).
8. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, М., ИЛ, 1963.
9. А. Леше, Ядерная индукция, М., ИЛ, 1963.
10. Тезисы докладов Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу, г. Казань, 1969 г.
11. W. Warren, Solid State Comm. **8**, 1269 (1970).
12. N. F. Mott, Phil. Mag. **19**, 835 (1969).
13. P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958); M. H. Cohen, H. Fritsche, S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. **22**, 1065 (1969).
14. А. И. Губанов, Квантово-электронная теория аморфных проводников, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
15. N. H. March, Liquid Metals, Pergamon Press, Oxford, 1968.

16. Д. К. Белащенко, Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках, М., Атомиздат, 1970.
17. Н. Мотт, Электроны в неупорядоченных структурах, М., «Мир», 1969.
18. W. D. Knight, Solid State Phys. 2. 93 (1956).
19. D. A. Cornell, Phys. Rev. **153**, 208 (1967); F. A. Rossini, E. Geissler, E. M. Dickson, W. D. Knight, Adv. Phys. **16**, 287 (1967).
20. F. A. Rossini, W. D. Knight, Phys. Rev. **178**, 641 (1969).
21. W. W. Warren, W. G. Clark, Phys. Rev. **177**, 600 (1969).
22. C. A. Sholl, Proc. Phys. Soc. **91**, 130 (1967).
23. Р. М. Юльметьев, Изв. вузов (Физика), № 8, 28 (1968).
24. I. F. Borsa, A. Rigamonti, Nuovo Cimento **48**, 194 (1967).
25. Wei-Mei Shyu, G. D. Gaspari, Phys. Rev. **170**. 687 (1968).